

Direct deposition of palladium

Publication number: JP2001513848T

Publication date: 2001-09-04

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C23C18/08; H05K3/10; C23C18/00; H05K3/10; (IPC1-7):
C23C18/08

- european: C23C18/08

Application number: JP19980537776T 19980224

Priority number(s): US19970808302 19970228; WO1998US03598
19980224

Also published as:



WO9838351 (A1)

US5894038 (A1)

DE19882125T (T1)

Report a data error here

Abstract not available for JP2001513848T

Abstract of corresponding document: **US5894038**

The present invention is directed to a process for forming a layer of palladium on a substrate, comprising: preparing a solution of a palladium precursor, wherein the palladium precursor consists of $\text{Pd}(\text{OOCR1})_m(\text{OOCR2})_n$ wherein R1 is hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, $-\text{R3COOH}$, alkyl from 1 to 5 carbons substituted with one or two hydroxyl groups, R2 is hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, $-\text{R3COOH}$, alkyl from 1 to 5 carbon atoms substituted with one or two hydroxyl groups, $-\text{CHO}$, R3 is alkyl, and alkyl groups from 1 to 5 carbon atoms substituted with one or two hydroxyl groups m and n are real numbers or fractions, and $m+n=2$; applying the palladium precursor to the surface of the substrate; decomposing the palladium precursor by subjecting the precursor to heat.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2001-513848
(P2001-513848A)

(43)公表日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テマコード(参考)
C 2 3 C 18/08		C 2 3 C 18/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平10-537776
 (86) (22)出願日 平成10年2月24日(1998.2.24)
 (85)翻訳文提出日 平成11年8月27日(1999.8.27)
 (86)国際出願番号 PCT/US98/03598
 (87)国際公開番号 WO98/38351
 (87)国際公開日 平成10年9月3日(1998.9.3)
 (31)優先権主張番号 08/808, 302
 (32)優先日 平成9年2月28日(1997.2.28)
 (33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 ザ ウィタカー コーポレーション
 アメリカ合衆国 デラウェア州 19808
 ウィルミントン ニューリンデンヒル ロ
 ード 4550 スイート 450
 (72)発明者 シャーマ、サニティ ケー
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州
 94306 バロアルト アルマ ストリート
 2859
 (74)代理人 タイコエレクトロニクスアンプ株式会社

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パラジウムの直接被着

(57)【要約】

本発明は、サブストレート上にパラジウム層を形成するプロセスに関し、次の工程からなることを特徴とする。
 $\text{Pd}(\text{OOCR}^1)_m(\text{OOCR}^2)_n$ のパラジウム前駆物質の溶液を製造すること。ここで、 R^1 は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、 $-\text{R}^3\text{COOH}$ 、1又は2ヒドロキシル基で置換された1乃至5炭素原子のアルキル、 R^2 は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、 $-\text{R}^3\text{COOH}$ 、1又は2ヒドロキシル基で置換された1乃至5炭素原子のアルキル基、 R^3 は、アルキル及び1又は2ヒドロキシル基で置換された1乃至5炭素原子のアルキル基、 m 及び n は実数又は小数で且つ $m+n=2$ である。パラジウム前駆物質をサブストレータの表面に付着すること。更に、パラジウム前駆物質を加熱して分解すること。

【特許請求の範囲】

1. パラジウム層をサブストレート上に形成するプロセスにおいて、
 $\text{Pd}(\text{OOCR}^1)_m(\text{OOCR}^2)_n$ のパラジウム前駆物質の溶液を調製すること、
ここで、 R^1 は水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、 $-\text{R}^3\text{COOH}$ 、1又は2ヒドロキシル基で置換された1乃至5炭素のアルキルのグループから得て、 R^2 は水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、 R^3COOH 、1又は2ヒドロキシル基で置換された1乃至5炭素原子のアルキル及び $-\text{CHO}$ のグループから得て、 R^3 はアルキル及び1又は2ヒドロキシル基で置換された1乃至5炭素原子のアルキル基のグループから得て、 m 及び n は実数又は小数であり且つ
 $m+n=2$ であり、
前記パラジウム前駆物質を前記サブストレートの表面に付着すること、及び前記パラジウム前駆物質を加熱して分解することより成ることを特徴とするプロセス。
2. 前記パラジウム前駆物質はホットエアガンにて加熱されることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロセス。
3. 前記パラジウム前駆物質はレーザーで加熱されることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロセス。
4. 前記サブストレートの組生物は、金属、プラスチック、ガラス、紙、シリコン、グラファイト及びセルローズ材料のグループから選択されることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロセス。
5. 前記パラジウム前駆物質の溶液を前記サブストレートに付着する前に界面活性剤を加えることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロセス。
6. 前記 R^1 は $-\text{OOCCHO}$ であり、前記 R^2 は $-\text{OOCCH}_2\text{OH}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロセス。
7. 前記前駆物質は約 80°C に加熱して該前駆物質を分解することを特徴とする請求の範囲第6項記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

パラジウムの直接被着

本発明は、サブストレート上にパラジウム層を直接被着（デポジット）するプロセスに関する。

パラジウム被膜（フィルム）は、表面で他の金属の酸化が生じ得る電気コンタクトの如きサブストレートに他の金属の移行（マイグレーション）を阻止する良好な障壁層として作用する。パラジウム被膜は、サブストレート表面に電気めっき、真空スパッタリング及びレーザーによる直接書込み金属化等により形成される場合が多い。パラジウムを被着すると水素によりクラックを生じる脆化により、電気めっきを行うのが困難である。また、パラジウムは無電解法にて被着することもできる。電気めっき及び無電解法に関連する種々の問題にも拘らず、これら技法は現在も使用されている。パラジウム被膜は化学的蒸着（CVD）、金属有機物化学蒸着（MOCVD）又はスパッタリング等の真空技法により形成するのがよい。

ゴズム等の文献（即ちジョン イー．ゴズム、デボラ エム．ポリナ、ジェームズ エイ．ジェンセン及びグレゴリ エス・ギロラミ著のジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティ 1988年110、2688）には、ビス（アリル）パラジウム、ビス（2-メチルアリル）パラジウム及び（シクロペンタジエニル）（アリル）パラジウムを開始前駆物質として使用するパラジウム層の化学蒸着が報告されている。これら前駆物質のCVDは 10^{-4} Torr、250℃にて行った。パラジウム被膜は、ガラス、鋼、銅及びアルミニウム等のサブストレート上で成長された。

金前駆物質を分解して金をサブストレート上に被着可能である。例えば、米国特許第4,933,204号には、サブストレート上に金加工作物（フィーチャ）を被着する方法を開示する。金（III）水酸化物を酢酸中で分解して金（III）アセテートを形成する。次に、この金（III）アセテート被膜をシリコン等の適当なサブストレート上にキャストし、その後に導電線（ライン）を形成したい場所にレーザーを照射して金工作物を形成した。このレーザーは、照射された場所が約175℃以上

に加熱される十分なパワー及び速度であった。金(III)アセテートはレーザーの熱により分解され、サブストレートの表面に金層を形成し、酢酸を解放する。

ここで必要なことは、サブストレート上にパラジウム層を被着する一層穏やかな(マイルドな)方法である。更に必要なことは、真空蒸着、電気めっき及び無電解技法を必要としない方法である。

本発明の1つは、サブストレート上にパラジウム層を形成するプロセスであり、次の工程から成る。

$\text{Pd}(\text{OOCR}^1)_m(\text{OOCR}^2)_n$ のパラジウム前駆物質の溶液を用意する。

ここで、 R^1 は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、 $-\text{R}^3\text{COOH}$ 、1又は2ヒドロキシル基で置換された1乃至5炭素原子のアルキルであり、

R^2 は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、 $-\text{R}^3\text{COOH}$ 、1又は2ヒドロキシル基で置換された1乃至5炭素のアルキル、 $-\text{CHO}$ であり、

R^3 は、アルキル及び1又は2ヒドロキシル基で置換された1乃至5炭素原子のアルキル基であり、

m 及び n は、実数又は小数であり且つ $m+n=2$ である。

パラジウム前駆物質をサブストレートの表面に付着させる。

この前駆物質を加熱してパラジウム前駆物質を分解する。

本発明の1つの目的は、サブストレート上にパラジウム被膜を被着する非真空、非電気めっき且つ非無電解方法を提供することである。

本発明の他の目的は、電氣的相互接続、フレキシブル回路、マルチチップモジュール及びプリント配線板上にパラジウム被膜を被着する優しい方法を提供することである。

本発明の更に他の目的は、水や二酸化炭素の如き、優しい物質のみを環境に放出する環境に優しいプロセスを提供することである。

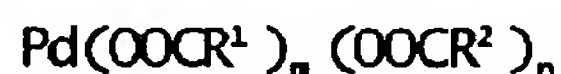
この明細書中で使用される用語の定義は次のとおりである。

「アルキル」とは、特に規定しない限り1乃至10炭素原子を有するアルキル基である。

「アルケニル」とは、1乃至5炭素原子と少なくとも1個の二重結合を有し、不飽和がどの位置でも起こり得る有機基である。

「アルキニル」とは、1乃至5炭素原子と少なくとも1つの三重結合を有する有機基である。

パラジウム(II)カルボン酸塩及び場合によっては混合したパラジウム(II)カルボン酸塩は、極めて優しい条件下でサブストレート上にパラジウム被膜又は層を形成する前駆物質として使用できることが判明した。この被膜を用意するパラジウム前駆物質は、次式を有する。



ここで、 R^1 は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、 $-\text{R}^3\text{COOH}$ 、1又は2ヒドロキシル基で置換された1乃至5炭素原子のアルキルであり、

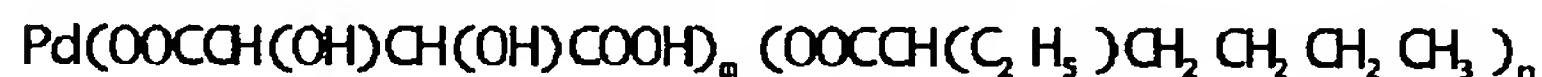
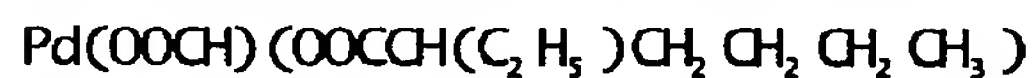
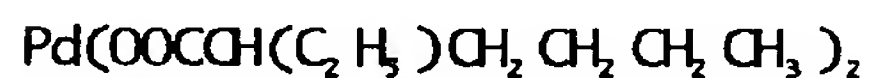
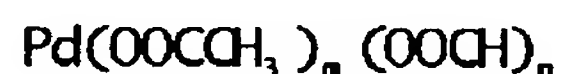
R^2 は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、 $-\text{R}^3\text{COOH}$ 、1又は2ヒドロキシル基で置換された1乃至5炭素原子のアルキル、 $-\text{CHO}$ であり、

R^3 は、アルキル及び1又は2ヒドロキシル基で選択された1乃至5炭素原子のアルキル基であり、

m 及び n は、実数又は小数であり且つ $m+n=2$ である。

特に、 R^2 は水素、2乃至10炭素原子のアルキル、アルケニル、アルキニル、 $-\text{R}^3\text{COOH}$ 、1又は2ヒドロキシル基で置換された1乃至5炭素原子のアルキル及び $-\text{CHO}$ である。

パラジウム前駆物質の例は次のとおりである。



これら組生物の全ては、空気中で熱分解することによりパラジウム被膜を形成することが可能である。これらは殆ど混合された官能価を有する組成であるので、良好な緑色の被膜を形成する。これら組生物は溶液中で高度に溶媒化する。更に、熱分解すると、これら組生物は、分解して環境に優しい副生物を生じる。

パラジウム前駆物質は、サブストレートに付着される溶液内に形成される。従って、置換基の正確な比率は決定されない。これら組生物は、アイソレートせず且つ置換基の比率を決定することなく直接使用可能である。溶液中に存在するパラジウムの量を知っていることのみが重要である。

この組生物は、パラジウム(II)アセテートをエチールアセテートの如き極性溶剤中において、置換陰イオンの酸で優しい加溶媒分解により製造された。金属カルボキシレートを形成する方法のいくつかの例は、米国特許第5,021,398号に開示されている。パラジウム前駆物質は、メタノール及びDMSO等の有極溶媒に容易に溶解する。このパラジウム前駆物質は、これら溶媒中でサブストレートの表面に直接付着させ、パラジウム被膜を形成する。使用する特定のパラジウム前駆物質の選択は、パラジウムが被着されるサブストレートに依存する。

パラジウム前駆物質が被着可能であり、その後にパラジウム層が形成されるサブストレートは、プラスチック、セラミック、ガラス、シリコンウエハ、セルローズ、グラファイト及び紙であってもよい。このプロセスの特定の応用として、パラジウム層を電気コンタクト、マルチチップモジュール、プリント配線板及びPCMCIAカードに設けることがある。このプロセスは、電気めっきのみならず真空蒸着技法の代替となり得る。

パラジウム前駆物質のポテンシャルとして、使用するサブストレートに依って適当なパラジウム前駆物質が選択できる。例えば、パラジウムを紙上に被着するには、グリオキシリックパラジウムグルコール酸塩、即ち $\text{Pd}(\text{OOCCHO})_2(\text{OOCCH}_2\text{OH})_2$ が他のものよりも優れている。この特定のパラジウム組生物は、80℃でゆっくりと分解し且つ100℃で急速に分解する。従って、この組生物は、低温で分解するので、紙上にパラジウムを被着するのに好適である。サブストレートの熱安定性は、この考慮に際して最優先事項である。例えば、パラジウムジグリコレ

ートの熱解析によると、この組生物は約125℃で分解する。

グリオキシリック パラジウム グリコール酸塩の良好な熱解析は、この組生物が熱的に不安定であるので得ることができなかった。

パラジウム前駆物質は、種々の付着（アプリケーション）技法を用いてサブストレート上に付着可能である。特定技法の選択は、最終用途及び製造モードに依存する。この前駆物質は、インクジェット印刷、スクリーン印刷、スプレーコーティング、スピンドコーティング、パドルコーティング、ディップコーティング（浸漬）、ブラシコーティングその他のコーティング技法の1つ又は組合せで付着可能である。

前駆物質の付着の前のサブストレーットの界面前処理は必須ではないが、粗粒子、ごみ、グリースその他の汚れを前駆物質の溶液の付着前に除去して先ず表面を活性化すると、パラジウム被膜のサブストレートへの接着は良好になる。

溶液の被膜形成特性を改善する為に、少量の非イオン界面活性剤をパラジウム前駆物質の溶液に加えてもよい。例えば、（Fluka Chemie AG社から市販される）TRITON X 100を前駆物質の溶液に加えることができる。極少量の界面活性剤が溶液に加えられる。例えば、重量比0.1%未満の界面活性剤をパラジウム前駆物質に加えることができる。このプロセスに使用可能な多くの他の市販の界面活性剤がある。パラレル前駆物質の熱分解中に、界面活性剤は分解する。これに代わって、サブストレーットの表面は、熱分解の後に有機溶剤で洗浄し、残留有機物又は界面活性剤を除去する。

更に、パラジウム前駆物質でコーティングされるサブストレーットの表面は、最初に非イオン界面活性剤で処理し、パラジウム層のサブストレートへの接着を良好にすることが可能である。代替方法として、パラジウム前駆物質の溶液でコーティングされるサブストレーットの表面は、ギ酸やビタミンCの如き還元剤で前処理してもよい。

前駆物質の溶液は、約80℃及び場合によっては約100℃以上に加熱することによりパラジウム被膜又は層に変換可能である。必要とする正確な温度は、前駆物質に依存する。いくつかの前駆物質は、パラジウムの置換により、低又は高温で

分解する。空気中で溶液をホットエアガン、レーザー又は加熱ランプに露出することにより、これを達成することができる。

特定のパラジウム前駆物質の選択は、パラジウム層が付着され且つサブストレータが特定の分解温度に耐えるか否かに依存する。グリオキシリックパラジウムグリコール酸塩は、紙やプラスチック等の敏感なサブストレータ上にパラジウム層を被着するのに好適である。他のサブストレータは、より高温に耐えるので、パラジウム前駆物質を分解する為にレーザーが使用できる。パラジウム前駆物質を分解するのに必要な時間長は、パラジウム前駆物質及びレーザーのパワーに依存する。

ここで説明したプロセスは、パラジウム層をサブストレータの特定領域に付着する為にも使用可能である。これを達成する為に、サブストレータの表面をパラジウム前駆物質でコーティングする。次に、レーザーをサブストレータの特定部分へ照射し、サブストレータの上述した部分のみのパラジウム前駆物質を分解する。特定領域のパラジウム前駆物質が一度分解すると、サブストレータの表面を洗浄し、未反応パラジウム前駆物質を除去し、レーザーに露出された領域のみにパラジウム層を残す。

パラジウムの第1層がサブストレータの表面に被着された後、同じプロセスを反復して表面にパラジウムの後続の層を1以上被着することも可能である。更に、単一工程でサブストレータに厚いパラジウム層を被着する為にサブストレータにパラジウム前駆物質を厚くコーティングすることも可能である。

パラジウムカルボキシレート（カルボン酸塩）を形成し且つ被膜からパラジウムを被着する為に使用される方法のいくつかの例を、次に説明する。

例 1

グリオキシリックパラジウム (II) グリコール酸塩の製法

1.12グラムのパラジウム(II)アセテートをフラスコに入れ且つ20mlのメタノールを室温で攪拌しながら滴下させた。0.38グラムのグリコール酸を少量加えて、次に0.47グラムの一価グリコール酸を加えた。これらの混合物を室温で合計5時間攪拌させた。1時間後、透明感のある血液の如き赤い溶液が得られた。反応は

アルゴン雰囲気中で行った。このようにして得た溶液は、マイクロフィルタでろ過し、透明感のある赤色溶液を得る。ろ過物は真空中で10mlに濃縮された。

例 2

ニッケルコーティングした青銅パドル上へのパラジウム層の製法

パドルは、メタノール中でグリオキシリックパラジウム(II)グリコール酸塩の溶液でコーティングした。この溶液の濃度は、パラジウムがない状態で12%であった。サブストレートは短時間空中で乾燥され、10ワットの炭酸ガスレーザーを照射して金層被膜を形成した。

ニッケルコーティングされた青銅パドル上のパラジウム層を測定した。別々の2個のサンプルの接触抵抗測定は、夫々2.56mΩ及び3.29mΩ(100グラム負荷)であった。電気めっきされた典型的なパラジウムは、1.30mΩの接触抵抗を有する。これらサンプルの接触抵抗は、電気めっきされたパラジウムの値よりも幾分高いが、コネクタ業界では許容範囲である。両サンプルの摩擦係数の測定値は、0.35~0.40の範囲であり、分離可能なコンタクトインタフェースで使用する貴金属仕上げされたものに匹敵する。また、これらサンプルは、100グラムで100サイクルの摩耗テスト後でも良好な摩耗性であった。

本発明の好適実施形態例を、上述の例により示した。しかし、これらの変形や他の実施形態例も当業者には明らかである。更に、ここに示し且つ説明したものの等価物に置換可能であり、且つ本発明の特定の特徴を他の特徴とは別に利用可能である。従って、ここで説明した実施形態例は、単に例示にすぎず、本発明を限定するものではないと考えるべきであり、別紙の請求の範囲が本発明の技術的範囲をより良く示すものである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 98/03598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C18/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. 4676796, LAPTEV V A ET AL: "Laser-assisted nickel deposition onto synthetic diamonds" XP002071652 see abstract & SYMPOSIUM C: ION BEAM, PLASMA, LASER, AND THERMALLY-STIMULATED DEPOSITION PROCESSES AT THE SPRING MEETING OF THE EUROPEAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY CONFERENCE, STRASBOURG, FRANCE, 4-7 MAY 1993, vol. 241, no. 1-2, ISSN 0040-6090, THIN SOLID FILMS, 1 APRIL 1994, SWITZERLAND, pages 76-79,</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of making of the international search report
16 July 1998	29/07/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 360-2030, Tx. 31 651 epo n. Fax (+31-70) 340-3018	Authorized officer Van Leeuwen, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 98/03598

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 39 22 233 A (LINK GUENTER ;MORDIKE BARRY LESLIE (DE); BURCHARDS HANS DIETER (DE) 17 January 1991 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 98/03598

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3922233 A	17-01-1991	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN

(72)発明者 バーシン、クルディップ ケー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94043 マウンテン ビュー ティレラ
アベニュー 2778 アpartment ナン
バー8

(72)発明者 ナラング、サブハッシュ シー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94303 バロアルト ガーランド ドライ
ブ 728

(72)発明者 ナイガム、アストッシュ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94555 フレモント アミーニズ アベ
ニュー 4506